

Винахід відносить до способів регенерації каталізаторів типу СНП «срібло на пемзі» і може бути використаний в промисловому синтезі, наприклад, для окиснення метанолу у формальдегід.

Відомий спосіб [1] регенерації каталізатора СНП, що здійснюють попереднім випалюванням коксу з наступною рекристалізацією срібла, що являє собою розчинення всього нанесеного металу в слабкій нітратній кислоті з наступним випарюванням води і прожарюванням сухого залишку. Недоліком зазначеного способу є те, що в процесі приготування каталізатора СНП, особливо при випарюванні розчину нітрату аргентуму, виникає необхідність постійного перемішування носія з метою досягнення рівномірного розподілу на поверхні пемзи нітрату аргентуму, а значить і самого срібла. У результаті має місце стирання пемзи і розчин нітрату аргентуму забруднюється частками пемзи. Унаслідок чого поверхня готового каталізатора СНП уже на стадії приготування, тобто до моменту експлуатації, на 6-8% механічно заблокована оксидами кремнію, магнію, кальцію і феруму, два останні з яких є каталітичною отрутою.

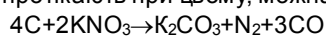
Найбільш близьким до способу, що заявляється по технічній суті й ефекту, що досягається, є спосіб [2] регенерації каталізатора СНП окисної конверсії метанолу у формальдегід, що включає прожарювання відкладень коксу киснем повітря в присутності нітрату калію з наступною обробкою каталізатора розчином гідроксида калію з масовою часткою 25-35% протягом 2-3 годин при 90°C, промиванням дистильованою водою до негативної проби на іони K^+ , подальшою обробкою каталізатора розчином, що містить суміш бромідної кислоти і трилона Б протягом 2-3 годин при температурі 25°C, промиванням дистильованою водою до негативної проби на іони Vg , розчиненням срібла в концентрованій нітратній кислоті, випарюванням води і витримкою сухого залишку у засипці карбаміду при температурі плавлення останнього протягом 30 хвилин і прожарюванням при 700-720°C протягом 2-3 годин.

Недоліком зазначеного способу - прототипу є те, що срібло з відпрацьованого каталізатора розчиняють у концентрованій нітратній кислоті, що не дає можливості рівномірно розчинити срібло по всій поверхні каталізатора, тому що при цьому вдається покрити кислотою тільки половину об'єму каталізатора, що підлягає регенерації. Для усунення зазначеного недоліку виникає необхідність інтенсивного перемішування каталізатора, що приводить до його значного стирання. У результаті у перенанесеному сріблі будуть вкраплення, у більшому чи меншому ступені, продуктів стирання пемзи. Остання обставина приводить до того, що на непокритих сріблом продуктах стирання пемзи відбувається неселективне окиснення метанолу. Це проявляється в більш інтенсивній карбонізації відрегенерованого каталізатора. Іншим недоліком зазначеного способу регенерації каталізатора СНП є те, що відновлення нітрату аргентуму здійснюють у засипці порошкоподібного карбаміду, що не дає можливості одночасного відновлення усього попередньо нанесеного нітрату аргентуму, оскільки розплавлений карбамід спочатку відновлює тільки ті іони аргентуму, з якими він безпосередньо контактує. Нітрат аргентуму, що знаходиться в більш віддалених від поверхні шарах каталізатора, які можуть бути не просочені розплавленим карбамідом, Суде відновлюються лише термічно, тобто при значно більш високих температурах (700-720°C). У результаті цього пемза покривається сріблом, яке має різні за розмірами кристали. Кристали срібла, що відновлені карбамідом будуть дещо більшими, а відновлені термічно - більш дрібними, а, отже, і більш піддані спіканню, прискорюючи дезактивацію каталізатора в процесі промислової експлуатації.

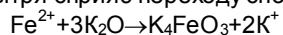
Метою винаходу є досягнення стану одночасного відновлення срібла у всьому об'ємі каталізатора, якій підлягає регенерації.

Технічний результат забезпечується тим, що декарбонізацію відпрацьованого каталізатора проводять у попередньо просоченому розчином нітрату калію каталізаторі при $350 \pm 10^\circ C$ протягом 95 ± 2 хвилин, відмивання супутніх сполук калію, натрію, кальцію, феруму здійснюють розчином хлориду аммонію, а на стадії хімічної регенерації відпрацьоване нанесене срібло розчиняють нітратною кислотою з масовою часткою 55%, далі в розчин нітрату аргентуму, що утворився, вводять сухий карбамід до повного його розчинення й отриманий розчин випаровують при $85 \pm 5^\circ C$, після чого відновлюють нітрат аргентуму при $330 \pm 10^\circ C$.

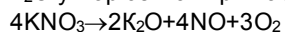
Технічний результат можна пояснити тим, що в розплавленому стані нітрат калію, у відсутності кисню повітря, окиснює відкладення вуглецю азотом, що знаходиться у найвищому ступені окиснення (+5). Процеси, що протікають при цьому, можна представити загальним рівнянням:



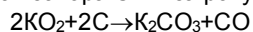
По-друге, проведення регенерації каталізаторів СНП у розплаві нітрату калію у відсутності кисню повітря сприяє переходу сполук феруму, що накопичилися, у водорозчинний ортоферат (II) калію:



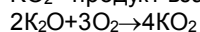
K_2O утворюється при частковому термічному розкладі:



Крім того, присутність сполук калію в каталізаторі, у випадку їхнього неповного видалення з відпрацьованого каталізатора СНП, зменшує відкладення коксу при подальшій експлуатації відрегенерованого каталізатора СНП за рахунок процесу:



KO_2 - продукт взаємодії K_2O з киснем повітря:



Підвищена термостійкість і довговічність каталізатора СНП обумовлена тим, що відновлення нітрату аргентуму ведуть у присутності карбаміду, при температурах, що сприяють, головним чином, кристалізації, а не спіканню срібла. У процесі хімічної регенерації розчинення проводять в нітратній кислоті з масовою часткою 55%, що дає можливість досягти рівномірного розчинення срібла у всьому об'ємі каталізатора при мінімальній інтенсивності перемішування, і тому практично зводить нанівець забруднення відрегенерованого каталізатора СНП продуктами стирання пемзи.

Вміст відкладень вуглецю в зразках відпрацьованих каталізаторів СНП визначали за допомогою лазерного мас-спектрометра ЕМАЛ-2. Експерименти по видаленню відкладень вуглецю проводили в модифікованій кінетичній установці [3]. Визначення технологічних параметрів каталізатора СНП здійснювали в кварцевому проточному реакторі діаметром 1,4 см. Через шар каталізатора, що засипали в цей реактор, пропускали зі

швидкістю 100г/с на 1см² перетини останнього водно-метанольну суміш з молярним співвідношенням H₂O:CH₃OH=0,8, яку попередньо змішували з повітрям таким чином, щоб молярне співвідношення O₂:CH₃OH дорівнювало 0,38. Хімічне відновлення нітрату аргентуму у проводили на листах із кварцевого скла в муфельній печі.

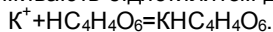
Використання запропонованих прийомів дозволяє:

а) довести масову частку відкладень коксу до 0,08%, що практично відповідає змісту карбону у щойно виготовленому каталізаторі СНП (0,06), крім того, перевести сполуки феруму, що накопилися, в ортоферрат (II) калію, якій легко вимивається водою, зменшити енергетичні витрати як за рахунок скорочення часу термообробки каталізатора СНП (з 120 до 95 хвилин) так і завдяки зниженню температури термообробки з 710 до 350±10°C;

б) цілком видалити привнесені в процесі експлуатації сполуки калію, натрію, кальцію, феруму, які є каталітичною отрутою в даному процесі за рахунок застосування тільки одного екологічно м'якого екстрагента - хлориду аммонію;

в) проводити процес перенесення срібла при більш м'яких температурних умовах (330±10°C замість 710°C) без підведення енергії із зовні (вона необхідна лише для ініціювання процесу), усунути забруднення навколишнього середовища (оксиди нітрогену, що при цьому утворюються, відновлюються до N₂ карбамідом).

Приклад 1. Беруть відпрацьований в промислових умовах каталізатор СНП масою 1кг і ретельно перемішують з розчином нітрату калію (у розрахунок 240г нітрату калію на 1кг каталізатора СНП). Висипають у кварцовий лист (заповнення листа не повинно перевищувати ¼ його об'єму) і завантажують у муфельну піч, попередньо нагріту до 350±10°C. Витримують при цій температурі протягом 80±2 хвилин. Після чого каталізатор вивантажують з печі, охолоджують до кімнатної температури, просочують розчином хлориду аммонію з молярною концентрацією 2моль/л об'ємом, що у 1,1 рази перевищує об'єм каталізатора для видалення сполук натрію, кальцію і феруму, які накопилися в процесі експлуатації, протягом 45±5 хвилин при 90±5°C. Потім відмитий каталізатор вміщують на лійку Бюхнера, відокремлюють матковий розчин і промивають бідистильятом до негативної проби на іони K⁺ відповідно з рівнянням:



Далі каталізатор поміщають у кварцовий реактор і заливають розчином нітратної кислоти з масовою часткою 55% об'ємом, що у 1,1 рази перевищує об'єм каталізатора і при обережному перемішуванні витримують при 75±10°C протягом 240±10 хвилин. У розчині AgNO₃, що утворився, розчиняють 100г сухого карбаміду. Новий розчин випаровують при 90°C до сухого залишку, а потім його уміщують на кварцеві листи (заповнюючи їх на ¼ об'єму) і завантажують у попередньо нагріту до 330°C муфельну піч.

Після досягнення каталізатором зазначеної температури нагрівання припиняють. Через 25 хвилин каталізатор вивантажують з печі і охолоджують до кімнатної температури. Мольний вихід формальдегіду після 500 годин роботи відрегенерованого зазначеним способом каталізатора СНП складає 74,9%.

Перелік операцій, що стосуються регенерації каталізатора СНП окисної конверсії метанолу у формальдегід, приведено у таблиці. У цій же таблиці приведено порівняльні дані щодо швидкості дезактивації відрегенерованого каталізатора СНП за рахунок спікання і мольного виходу формальдегіду після 500 годин роботи каталізатора в прикладах 1,2,3 і у порівнянні з прототипом. Кращі характеристики має каталізатор СНП, відрегенерований за прикладом 2, запропонованого способу.

З приведених у таблиці даних видно, що регенерацію каталізаторів СНП окисної конверсії метанолу у формальдегід (приклади 1,2,3) можна здійснювати при більш низькій температурі, тобто зробити процес менш енергоємним, скоротити час термічної обробки, перевести сполуки феруму, привнесені в процесі роботи каталізатора СНП у такі, які розчиняються у воді і разом із привнесеними сполуками натрію, кальцію і феруму цілком видалити за рахунок застосування тільки одного екологічно м'якого екстрагента - хлориду аммонію, проводити процес перенесення (рекристалізацію) срібла при більш м'яких температурних умовах (330±10°C замість 710°C) без підведення енергії із зовні (яка необхідна лише для ініціювання процесу) без забруднення навколишнього середовища (оксиди нітрогену, що при цьому утворюються, відновлюються до N₂ карбамідом).

Застосування запропонованого способу регенерації каталізатора СНП окисної конверсії метанолу у формальдегід найбільш ефективно, якщо на стадії термічної регенерації прожарювання закарбонізованого каталізатора, просоченого розчином нітрату калію проводити при 350±10°C протягом 95±2 хвилин, відмивання супутніх сполук здійснювати хлоридом аммонію, а на стадії хімічної регенерації відпрацьоване нанесене срібло розчиняти нітратною кислотою з масовою часткою 55%, далі в розчин нітрату аргентуму, що утворився, ввести сухий карбамід до повного його розчинення, отриманий розчин випарити при 85±5°C, після чого хімічно відновлювати нітрат аргентуму при 330±10°C. У цьому випадку застосування запропонованого способу в порівнянні з відомими дає можливість:

- забезпечити більш високий мольний вихід формальдегіду (на 2,5%);

- провести регенерацію каталізатора СНП практично без зниження його активності внаслідок запобігання часткового спікання срібла, яке має місце при його термічному відновленні.

Література:

1. Патент 25655А України, МПК⁶ У01J37/02, 23/50. Спосіб приготування каталізатора для окиснення метанолу у формальдегід / О.І. Русінов, А.М. Бутенко, А.С. Савенков, О.С. Лісогор, Ю.В. Вестфрід (Україна). - №96051773; Заявлено 05.05.1996; Опубл. 30.10.1998. Бюл. №6.

2. Патент 33083А України, МПК⁶ В01J37/02. Спосіб регенерації нанесеного каталізатора конверсії метанолу у формальдегід / А.М. Бутенко, А.С. Савенков, О.С. Лісогор, О.І. Русінов, І.М. Рищенко (Україна). - №98115851; Заявлено 03.11.1998; Опубл. 15.02.2001. Бюл. №1.

3. Мизилина Е.М. Исследование кинетики и разработка математического описания нестационарных стадий и технологий синтеза некоторых мономеров. СК Вниинефтехим. Ленинград, 1979. - с.67-102.

Перелік операцій	Граничні значення			Поза межні значення		Прототип
	1	2	3	4	5	
1. Змішування відпрацьованого каталізатора СНП із сухим KNO_3 , співвідношення С: KNO_3 , моль/моль	1,75:1	1,75:1	1,75:1	1,75:1	1,75:1	1:1
2. Температура першої термообробки, °С	340	350	360	330	365	400
3. Термін першої термообробки, хвилин	95	95	95	95	95	160
4. Температура другої термообробки - процесу вищолочення привнесених сполук Na, Ca, Fe, °С	80	90	100	90	90	25
5. Термін другої термообробки, хвилин	40	45	50	45	45	180
6. Розчинення нанесеного відпрацьованого срібла в нітратній кислоті, % мас	50	55	60	40	65	70
7. Температура розчинення срібла, °С	65	75	85	90	75	85
8. Термін розчинення срібла, хвилин	235	240	245	250	240	240
9. Число оборотів механічної мішалки, об/хв	1	1	1	1	3	5
10. Визначення масової частки каталізатора, якій був стертий, % мас.	0,08	0,08	0,08	0,08	0,1	0,3
11. Змішування розчину нітрату аргентуму з карбамідом масою, г	100	100	100	100	100	54
12. Ступінь відновлення катіонів Ag^+ , %	100	100	100	100	100	0
13. Ступінь відновлення оксидів нітрогену, %	98,5		98,5	98,5	98,5	94,4
14. Температура печі початку відновлення катіонів Ag^+ , °С	320	330	340	300	400	330
15. Температура печі кінця відновлення катіонів Ag^+ , °С	470	480	490	460	500	610
16. Характеристика процесу відновлення Ag^+ , $\Delta H < > 0$	>0	>0	>0	>0	>0	<0
17. Визначення мінімальних розмірів блоків срібла, нм	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	49,0
18. Термін відновлення катіонів Ag^+ , хвилин	20	25	30	25	25	30
19. Визначення мольного виходу формальдегіду на зразках каталізатора СНП після регенерації, %	77,7	77,7	77,7	77,7	77,7	77,7
20. Визначення мольного виходу формальдегіду на зразках відрегенерованого каталізатора СНП після 500 годин роботи, %	74,6	74,9	74,7	74,2	73,7	72,6